

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-298850

(43)Date of publication of application : 11.10.2002

(51)Int.Cl.

H01M 4/60

H01M 4/62

H01M 10/40

(21)Application number : 2001-101010

(71)Applicant : NEC CORP

(22)Date of filing : 30.03.2001

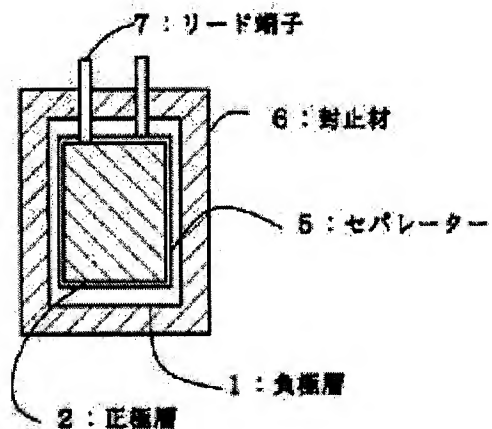
(72)Inventor : SATO MASAHARU
IWASA SHIGEYUKI
MORIOKA YUKIKO
NAKAHARA KENTARO

(54) BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a new battery of high-energy density and large capacity, and superior in stability.

SOLUTION: In a battery including at least a positive electrode, a negative electrode and electrolyte as composition elements and including particles containing organic compound generating radical compound, during at least either of the processes of an electrochemical oxidation reaction and a reduction reaction as active material, the particles is a complex matter composed of at lease two or more composition domains to provide a battery, capable of charging and discharging at high-energy density, and of high capacity and superior in safety and stability.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-298850

(P2002-298850A)

(43) 公開日 平成14年10月11日(2002.10.11)

(51) IntCl.⁷

識別記号

F I

テーマコード(参考)

H 0 1 M 4/60

H 0 1 M 4/60

5 H 0 2 9

4/62

4/62

Z 5 H 0 5 0

10/40

10/40

Z

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2001-101010(P2001-101010)

(22) 出願日 平成13年3月30日(2001.3.30)

(71) 出願人 000004237

日本電気株式会社

東京都港区芝五丁目7番1号

(72) 発明者 佐藤 正春

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

(72) 発明者 岩佐 繁之

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

(74) 代理人 100086759

弁理士 渡辺 喜平

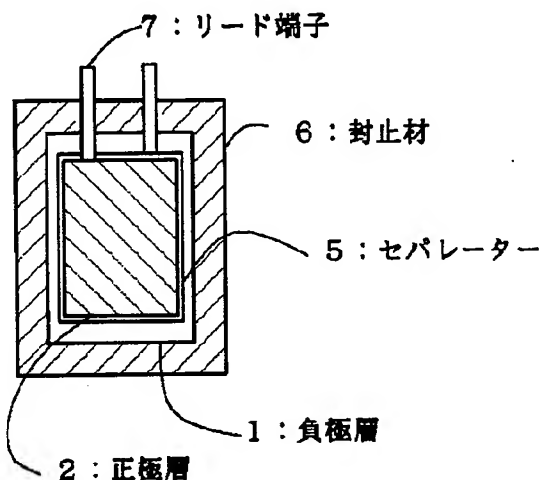
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電池

(57) 【要約】

【課題】エネルギー密度が高く、大容量で安定性に優れた新規な電池を提供する。

【解決手段】少なくとも正極、負極、及び電解質を構成要素とし、電気化学的酸化反応及び還元反応の少なくとも一方の過程でラジカル化合物を生成する有機化合物を活物質として含む粒子を有する電池において、該粒子を少なくとも2以上の組成の領域からなる複合物とすることにより、充電及び放電を高エネルギー密度で行うことができ、大容量で安定性及び安全性に優れた電池が得られる。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくとも正極、負極、及び電解質を構成要素とし、電気化学的酸化反応及び還元反応の少なくとも一方の過程でラジカル化合物を生成する有機化合物を活物質として含む粒子を有する電池であって、前記粒子が少なくとも 2 以上の組成の領域からなる複合物であることを特徴とする電池。

【請求項 2】 前記ラジカル化合物の電子スピン共鳴スペクトルにおけるスピン濃度が、 10^{20} スピン/g 以上であることを特徴とする請求項 1 に記載の電池。

【請求項 3】 前記粒子が、前記電気化学的酸化反応及び還元反応の少なくとも一方の過程でラジカル化合物を生成する有機化合物と、電子伝導性の導電性物質とが一体化した粒子であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の電池。

【請求項 4】 前記粒子が、高分子物質を結着材として用い一体化してあることを特徴とする請求項 3 に記載の電池。

【請求項 5】 前記一体化した粒子において、前記電子伝導性の導電性物質が、前記電気化学的酸化反応及び還元反応の少なくとも一方の過程でラジカル化合物を生成する有機化合物で被覆してあることを特徴とする請求項 3 または 4 に記載の電池。

【請求項 6】 前記一体化した粒子において、前記電気化学的酸化反応及び還元反応の少なくとも一方の過程でラジカル化合物を生成する有機化合物が、前記電子伝導性の導電性物質で被覆してあることを特徴とする請求項 3 または 4 に記載の電池。

【請求項 7】 前記電子伝導性の導電性物質が、導電性高分子であることを特徴とする請求項 3 ～ 6 のいずれか一項に記載の電池。

【請求項 8】 前記電子伝導性の導電性物質が、グラファイト又は非晶質カーボンであることを特徴とする請求項 3 ～ 6 のいずれか一項に記載の電池。

【請求項 9】 前記粒子の平均粒径が $0.1 \sim 500 \mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項 1 ～ 8 のいずれか一項に記載の電池。

【請求項 10】 前記電池がリチウム二次電池であることを特徴とする請求項 1 ～ 9 のいずれか一項に記載の電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、少なくとも正極、負極、及び電解質を構成要素とする電池に関する。より詳細には、少なくとも正極、負極、及び電解質を構成要素とし、電気化学的酸化反応及び還元反応の少なくとも一方の過程でラジカル化合物を生成する有機化合物を活物質として含む粒子を有する電池であって、該粒子が少なくとも 2 以上の組成の領域からなる複合物であり、エネルギー密度が高く、大容量で安定性に優れた二次電池

に関する。

【0002】

【従来の技術】電池は、正極及び負極で起きる酸化還元反応を利用して化学エネルギーを電気エネルギーへと変換して取り出したり、又は電気エネルギーを化学エネルギーへと変換して貯蔵するものであり、各種の装置において電源として利用されている。近年、ノート型パソコン、携帯電話などの急速な市場拡大に伴い、これらに用いられるエネルギー密度の高い小型大容量電池への要求が高まっている。そして、この要求に応えるために、リチウムイオン等のアルカリ金属イオンを荷電担体として、その荷電授受に伴う電気化学反応を利用した二次電池が開発されている。中でも、リチウムイオン二次電池は、安定性に優れたエネルギー密度の高い大容量電池として種々の電子機器に利用されている。

【0003】このようなリチウムイオン二次電池では、例えば、活物質として正極にリチウム含有遷移金属酸化物、負極に炭素材料が用いられており、これらの活物質に対するリチウムイオンの挿入反応及び脱離反応を利用して充放電を行っている。

【0004】しかしながら、このリチウムイオン二次電池は、正極の活物質として比重の大きな遷移金属酸化物を用いているため、単位質量当たりの電池容量が充分ではないという問題があった。すなわち、大容量電池の製造が原理的に困難であった。

【0005】そこで、より軽量の電極材料を用いて大容量電池を開発しようとする試みが検討されてきた。例えば、米国特許第 4,833,048 号、及び特許第 2715778 号には、ジスルフィド結合を有する有機化合物を、正極の活物質に用いた電池が開示されている。これはジスルフィド結合の生成及び解離に基づく有機化合物の電気化学的酸化還元反応を電池の原理として利用したものである。

【0006】しかしながら、この電池は、硫黄や炭素といった比重の小さな元素を主成分とする有機化合物を電極材料に用いているので、エネルギー密度の高い大容量電池を構成するという点では一定の効果を奏するものの、解離したジスルフィド結合の再結合効率が小さく、充電状態又は放電状態における安定性が不充分であるという問題があった。さらに、ジスルフィド結合を有する有機化合物は、電子伝導性を有していないため、ポリアニリンや導電性カーボン等の他の導電性材料と組み合わせる必要があった。

【0007】また、同じく有機化合物を活物質に利用した電池として、導電性高分子を電極材料に用いた電池が提案されている。これは導電性高分子に対する電解質イオンのドーピング反応及び脱ドーピング反応を原理とした電池である。なお、ここで述べるドーピング反応とは、導電性高分子を電気化学的に酸化又は還元する反応によって生じる荷電ソリトンやポーラロン等のエキシトンを、対イオン

10

20

30

40

50

によって安定化させる反応と定義される。一方、脱ドーブ反応とは、ドーブ反応の逆反応、すなわち、対イオンによって安定化されたエキシトンを、電気化学的に酸化又は還元する反応と定義される。

【0008】米国特許第4,442,187号には、このような導電性高分子を正極又は負極の活物質とする電池が開示されている。この電池は、炭素や窒素といった比重の小さな元素のみからなる有機化合物を電極材料に用いているため、大容量電池として開発が期待されていた。

【0009】しかしながら、導電性高分子には、電気化学的な酸化還元反応によって生じるエキシトンが、 π 電子共役系の広い範囲に亘って非局在化し、それらが相互作用するという性質があり、発生するエキシトンの濃度にも限界が生じるため、電池の容量が制限されるという問題があった。

【0010】したがって、このような導電性高分子を電極材料とする電池では、電池の軽量化という点では一定の効果が得られるものの、電池の大容量化という点においては、依然として不充分であった。

【0011】一方、ラジカル反応を用いた高分子化合物等の有機化合物の合成方法が開発されており、様々な材料の開発に利用されている。しかしながら、ラジカル反応は、一般的に他の化学反応と比べて反応性が高く、その制御が困難なことから、これまで電池などのエネルギー貯蔵デバイスへの適用は詳細に検討されていなかった。

【0012】ここで、ラジカル反応とは、ラジカルが関与する化学反応のことであり、特に本発明においては、電気化学的酸化反応及び還元反応の少なくとも一方の過程において、非ラジカル化合物である有機化合物がラジカル化合物を生成する反応、及び生成したラジカル化合物が非ラジカル化合物へと変換される反応の両者を含むものと定義される。

【0013】以上述べてきたように、大容量の電池を実現するために、様々な種類の電池が提案されているが、エネルギー密度が高く、大容量で安定性に優れた電池は未だ確立されていない。また、上記ラジカル反応を、電池等のエネルギー貯蔵デバイスに適用する検討についても、ラジカル化合物が不安定であるため積極的には行われていない。

【0014】

【発明が解決しようとする課題】そこで、本発明者らは鋭意検討した結果、電池の充放電反応である電気化学的酸化反応及び還元反応の少なくとも一方の過程で、上記ラジカル反応によりラジカル化合物を生成する有機化合物を含む粒子を、少なくとも2以上の組成の領域からなる複合物とすることにより、当該粒子を電池等のエネルギー蓄積装置の活物質として利用できることを見出した。

【0015】したがって、本発明は、このようなラジカ

ル化合物を生成する有機化合物を活物質として含む粒子を、少なくとも2以上の組成の領域からなる複合物とすることにより、エネルギー密度が高く、大容量で安定性に優れた電池を提供することを目的としている。

【0016】

【課題を解決するための手段】前記目的を達成するため、本発明によれば、少なくとも正極、負極、及び電解質を構成要素とし、電気化学的酸化反応及び還元反応の少なくとも一方の過程でラジカル化合物を生成する有機化合物を活物質として含む粒子を有する電池であって、前記粒子が少なくとも2以上の組成の領域からなる複合物である電池が提供される。

【0017】このように構成することにより、ラジカル化合物を炭素、水素、窒素、及び酸素等のような比重の小さな元素のみから構成できるため、単位質量あたりのエネルギー密度が高く、大容量で安定性に優れた電池を容易に得ることができる。

【0018】また、上記粒子を少なくとも2以上の組成の領域からなる複合物とすると、電気化学的酸化反応及び還元反応の少なくとも一方の過程でラジカル化合物を生成する有機化合物の崩壊や電解液への溶解が抑制される結果、ラジカル化合物を生成する有機化合物が安定な状態で酸化還元反応を行なうことにより、ラジカル化合物を生成する有機化合物単独の場合や2以上の組成を均一に混合させた場合に比べて、充放電サイクルに伴う容量の低下が抑制されて、より高電流密度での充放電が可能となるために電池として効率的に動作するようになると考えられる。

【0019】なお、本発明において、ラジカル化合物とは、電子対を形成していない不対電子を有する化学種、すなわちラジカルを有する化合物と定義される。ラジカルは、スピン核運動量がゼロではなく、常磁性等の種々の磁氣的性質を有しており、一般に、熱分解、光分解、放射線分解、及び電子の授受等により、分子内の化学結合が切断されて生成する。また、ラジカルは化学反応性が極めて高い絶縁体であり、速やかにラジカル同士又は他の安定な分子との反応によってその反応性が変化する。このようなラジカルが存在は、電子スピン共鳴スペクトル（以下、ESRスペクトルと称する。）等の測定によって観察することができる。

【0020】また、本発明において、電気化学的酸化反応及び還元反応とは、電解質溶液中に配置された電極と電氣的に接続された活物質に対して、電圧を印加したり負荷を与えて短絡させたときに進行する電子の授受を伴う反応と定義される。

【0021】したがって、本発明の電気化学的酸化反応及び還元反応の少なくとも一方の過程でラジカル化合物を生成する有機化合物を活物質として含む粒子を有する電池とは、活物質に電圧を印加したり負荷を与えて短絡させたときに進行する電子の授受を伴う反応でラジカル

化合物を生成する有機化合物を含む粒子を有する電池と定義される。

【0022】また、本発明の電池を構成するにあたり、上記ラジカル化合物のESRスペクトルにおけるスピン濃度が 10^{20} スピン/g以上であることが好ましい。このようなスピン濃度とすることにより、エネルギー密度が高く、大容量で安定性に優れた電池を容易に得ることができる。

【0023】また、本発明の電池を構成するにあたり、上記粒子が、上記電気化学的酸化反応及び還元反応の少なくとも一方の過程でラジカル化合物を生成する有機化合物と、上記電子伝導性の導電性物質とが一体化した粒子であることが好ましい。このように構成することにより、電気化学的酸化反応及び還元反応が円滑に進行し、高出力の電池とすることができる。

【0024】また、本発明の電池を構成するにあたり、上記粒子が、高分子物質を結着材として用い一体化してあることが好ましい。高分子物質を結着材に用いることにより、電池動作の際に粒子の変形が起こった場合でも結着が維持され、サイクル寿命が優れたものとなる。

【0025】また、本発明の電池を構成するにあたり、上記粒子において、上記電子伝導性の導電性物質が、上記電気化学的酸化反応及び還元反応の少なくとも一方の過程でラジカル化合物を生成する有機化合物で被覆してあることが好ましい。このように被覆することにより、ラジカル化合物を生成する有機化合物の表面積を拡大することができるため、大きな出力密度の電池を得ることができる。

【0026】また、本発明の電池を構成するにあたり、上記粒子において、上記電気化学的酸化反応及び還元反応の少なくとも一方の過程でラジカル化合物を生成する有機化合物が、上記電子伝導性の導電性物質で被覆してあることが好ましい。このように被覆することにより、内部抵抗の小さな低インピーダンスの電池を得ることができる。

【0027】また、本発明の電池を構成するにあたり、上記電子伝導性の導電物質が導電性高分子であることが好ましい。導電性高分子を用いることにより、ラジカル化合物を生成する有機化合物との密着性が良好となり、大きな出力密度の電池を得ることができる。

【0028】また、本発明の電池を構成するにあたり、上記電子伝導性の導電物質がグラファイト又は非晶質カーボンであることが好ましい。グラファイト又は非晶質カーボンを用いることにより、内部抵抗の小さな低インピーダンスの電池を得ることができる。

【0029】また、本発明の電池を構成するにあたり、上記粒子の平均粒径が $0.1 \sim 500 \mu\text{m}$ であることが好ましい。このような平均粒径とすることにより、安定性に優れた大容量の電池を容易に得ることができる。

【0030】また、本発明の電池を構成するにあたり、

かかる電池がリチウム二次電池であることが好ましい。このように構成することにより、安定性に優れた大容量の電池を得ることができる。

【0031】

【発明の実施の形態】本発明の電池の実施形態は、例えば、図1に示すように、負極層1と正極層2とを、電解質を含んだセパレーター5を介して重ね合わせた構造を有している。本発明では、負極層1又は正極層2において、電気化学的酸化反応及び還元反応の少なくとも一方の過程でラジカル化合物を生成する有機化合物を活性物質として含む粒子を有しており、該粒子が、少なくとも2以上の組成の複合物からなっている。

【0032】また、図2に積層型電池の断面図を示すが、その構造は負極集電体3、負極層1、電解質を含んだセパレーター5、正極層2、及び正極集電体4を順に重ね合わせた構造を有している。

【0033】なお、本発明では、正極層及び負極層の積層方法は特に限定されず、多層積層したものや集電体の両面に積層したものを組み合わせたもの、巻回したもの等が利用できる。

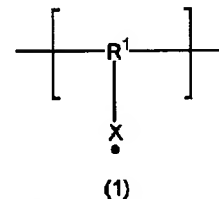
【0034】(1) 活性物質

①材料1 (ラジカル化合物)

本発明において、電気化学的酸化反応及び還元反応の少なくとも一方の過程で生成するラジカル化合物の種類は特に限定されるものではないが、発明の効果の面、及び電極層を形成する場合の加工性に優れることから、特に下記一般式(1)及び一般式(2)又はいずれか一方の一般式で表される構造単位を含む有機化合物が好ましい。

【0035】

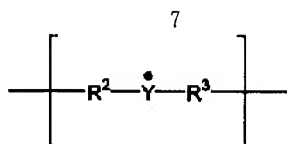
【化1】



【0036】〔一般式(1)中、置換基 R^1 は、置換もしくは非置換のアルキレン基、アルケニレン基、又はアリーレン基であり、Xは、オキシラジカル基、ニトロキシラジカル基、硫黄ラジカル基、ヒドラジラジカル基、炭素ラジカル基、又ははホウ素ラジカル基である。〕

【0037】

【化2】



(2)

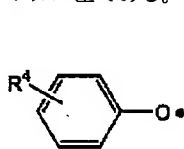
【0038】〔一般式(2)中、置換基 R^2 および R^3 は相互に独立であり、置換もしくは非置換のアルキレン基、アルケニレン基、又はアリーレン基であり、Yはニトロキシラジカル基、硫黄ラジカル基、ヒドラジラジカル基、又は炭素ラジカル基である。】

*【0039】このようなラジカル化合物としては、例えば、オキシラジカル化合物、ニトロキシラジカル化合物、炭素ラジカル化合物、窒素ラジカル化合物、ホウ素ラジカル化合物、及び硫黄ラジカル化合物などが挙げられる。

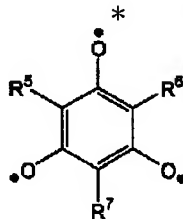
【0040】上記オキシラジカル化合物の具体例としては、例えば下記一般式(3)～(4)のようなアリールオキシラジカル化合物や、下記一般式(5)のようなセスキノンラジカル化合物等が挙げられる。

【0041】

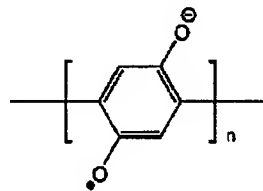
【化3】



(3)



(4)



(5)

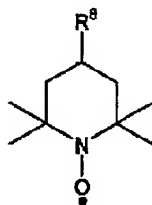
【0042】〔一般式(3)～(5)中、置換基 $\text{R}^4 \sim \text{R}^7$ は相互に独立であり、水素原子、置換もしくは非置換の脂肪族あるいは芳香族炭化水素基、ハロゲン基、ヒドロキシ基、ニトロ基、ニトロソ基、シアノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、又はアシル基である。】

【0043】また、上記ニトロキシラジカル化合物の具体例としては、下記一般式(6)のようなピペリジノ※

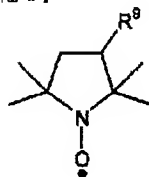
20※キシ環を有するラジカル化合物、下記一般式(7)のようなピロリジノキシ環を有するラジカル化合物、下記一般式(8)のようなピロリノキシ環を有するラジカル化合物、及び下記一般式(9)のようなニトロニルニトロキシド構造を有するラジカル化合物が挙げられる。

【0044】

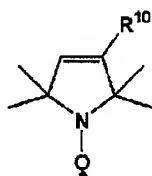
【化4】



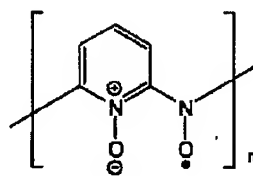
(6)



(7)



(8)



(9)

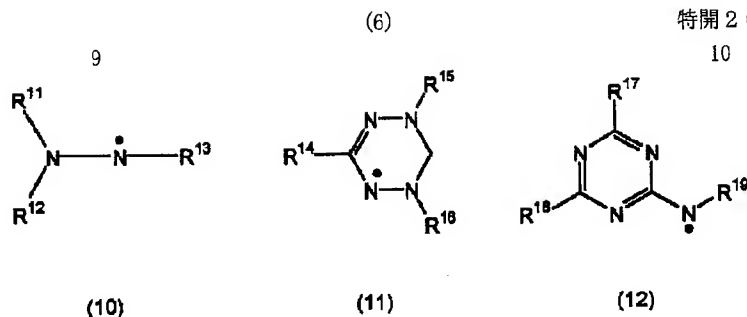
【0045】〔一般式(6)～(9)中、 $\text{R}^8 \sim \text{R}^{10}$ は上記一般式(3)～(5)の内容と同様である。】

【0046】また、上記窒素ラジカル化合物の具体例としては、下記一般式(10)のような三価のヒドラジル基を有するラジカル化合物、下記一般式(11)のよう

な三価のフェルダジル基を有するラジカル化合物、及び下記一般式(12)のようなアミノトリアジン構造を有するラジカル化合物が挙げられる。

【0047】

【化5】



【0048】〔一般式(10)～(12)中、 $R^{11} \sim R^{16}$ は上記一般式(3)～(5)の内容と同様である。】 10

【0049】なお、本発明では、上記のようなラジカル化合物をそのまま電極の活物質として電池を製造することも、電気化学的酸化反応及び還元反応の少なくとも一方の過程でラジカル化合物へと変換される非ラジカル化合物を使用して電池を製造することもできる。

【0050】また、本発明では、生成するラジカルの濃度は特に限定されないが、ESRスペクトルにおけるスピン濃度が、 10^{20} スピン/g以上であることが好ましい。この理由は、ラジカルの濃度が 10^{20} スピン/g未満になると、電池の容量が小さくなり、電池の大容量化という本発明の効果が得られなくなる場合があるためである。したがって、電池の大容量化の観点から、ラジカルの濃度を $10^{20} \sim 10^{23}$ スピン/gの範囲内の値とすることがより好ましい。

【0051】ただし、本発明では、ESRスペクトルでシグナルが得られる有機化合物であっても、非局在化した電子を有する化合物はラジカル化合物には含まれない。このような化合物としては、ソリトン又はポーロンを形成した導電性高分子等が挙げられる。なお、これらの化合物のスピン濃度は一般に低く、 10^{20} スピン/g以下である。

【0052】本発明では、電気化学的酸化反応及び還元反応の少なくとも一方の過程でラジカル化合物を生成する有機化合物を、正極及び負極又はいずれか一方の電極の活物質として使用することができるが、エネルギー密度の観点から、特に正極の電極活物質として使用することが好ましい。

【0053】②材料2

また、これらのラジカル化合物を正極及び負極のいずれか一方の電極の活物質として用いる場合には、以下に挙げる材料を他の電極の活物質として用いることができる。すなわち、負極層の活物質としてラジカル化合物を生成する有機化合物を用いる場合には、正極層の活物質として金属酸化物粒子、ジスルフィド化合物、及び導電性高分子等が用いられる。ここで、金属酸化物としては、例えば、 $LiMnO_2$ 、 $Li_xMn_2O_4$ ($0 < x < 2$)等のマンガン酸リチウムもしくはスピネル構造を有するマンガン酸リチウム、 MnO_2 、 $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、又は $Li_xV_2O_5$ ($0 < x < 2$)等が、ジスルフィド化合物としては、ジチオグリコール、2, 5

ージメルカプト-1, 3, 4-チアジアゾール、S-トリアジン-2, 4, 6-トリオール等が、また、導電性高分子としては、ポリアセチレン、ポリフェニレン、ポリアニリン、ポリピロール等がそれぞれ挙げられる。本発明では、これらの正極材料を一種単独または二種以上を組み合わせで使用することができる。また、本発明では上記の従来公知の活物質とラジカルを生成する有機化合物を混合して複合活物質とすることもできる。

【0054】一方、正極層の活物質としてラジカル化合物を生成する有機化合物を用いる場合には、負極層の活物質として、グラファイト、非晶質カーボン、リチウム金属、リチウム合金、及び導電性高分子等の一種単独または二種以上の組み合わせが用いられる。また、これらの形状としては特に限定されず、例えば、リチウム金属では薄膜状のもの以外に、バルク状のもの、粉末を固めたもの、繊維状のもの、フレーク状のもの等を使用することができる。

【0055】(2) 活物質粒子

(i) 組成

本発明の電池は、上記ラジカル化合物を生成する有機化合物を活物質として含む粒子(以下、活物質粒子と称する場合がある。)を有しており、この粒子は、少なくとも2以上の組成の領域からなる複合物から構成されている。この複合物は、少なくとも2種類以上の組成が、それぞれの領域を保持したまま組み合わせられて一つの粒子を形成しており、本発明では、その少なくとも一つの領域の組成として、上記ラジカル化合物を生成する有機化合物が含まれている。したがって、少なくとも2以上の組成を混合して、それぞれの領域を全体に均一に分散させたものは複合物には含まれない。

【0056】本発明では、ラジカル化合物を生成する有機化合物の領域以外の領域の組成は特に限定されないが、発明の効果の面から、電子伝導性の導電性物質、並びにラジカル化合物を生成する有機化合物の溶解防止剤、安定化剤、及び固定化担体等の材料を用いることが好ましい。このうち、電子伝導性の導電性物質としては、例えば、グラファイトや非晶質カーボン、金属、ポリアニリンやポリピロール等の導電性高分子、又はテトラシアノキノジメタン-テトラチアフルバレン錯体等の導電性有機錯体等が挙げられる。また、ラジカル化合物を生成する有機化合物の溶解防止剤及び安定化剤としては、例えば、ポリエチレンやポリビニルアルコール、ポ

リテトラフルオロエチレン、ポリウレタン等の高分子化合物等が挙げられる。また、ラジカル化合物を生成する有機化合物の固定化単体としては、例えば、上記高分子化合物やゼオライト等が挙げられる。

【0057】本発明では、少なくとも2種類以上の組成の領域の組み合わせの様式は特に限定されるものではなく、それぞれの領域を偏在させた組み合わせ及びモザイク状にした組み合わせ、一方の領域をもう一方の領域で被覆するような組み合わせ、一方の領域をもう一方の小領域で取り巻いたような組み合わせ、並びに一方の領域の中にもう一方の領域を細かく分散させたような組み合わせ等の一種単独又は二種以上の組み合わせが挙げられる。

【0058】このような組み合わせの例を図3(a)～(d)に示す。ここで、(a)はラジカル化合物8の領域を導電性物質9の領域で被覆した組み合わせ、(b)は導電性物質9の領域をラジカル化合物8の領域で被覆した組み合わせ、(c)はラジカル化合物8の領域を導電性物質9の小領域で取り巻いた組み合わせ、(d)は導電性物質9の領域をラジカル化合物8の小領域で取り

巻いた組み合わせである。

【0059】(ii) 一体化

本発明では、活物質粒子を構成する少なくとも2以上の組成の領域を上記のように組み合わせて一体化することが好ましい。この場合、一体化の方法は特に限定されるものではなく、2以上の組成の領域が単純に接触して一体化する方法や、高分子物質を結着材に用いて一体化する方法等を用いることができる。結着材に用いられる高分子物質としては、例えば、ポリエチレンやポリプロピレンの酸変性物、ポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル、及びポリウレタン等の高分子、並びにテトラフルオロエチレン、及びポリフッ化ビニリデン等のフッ素系高分子等の一種単独又は二種以上の組み合わせが挙げられる。

【0060】(iii) 平均粒径

本発明では、活物質粒子の平均粒径を0.1～500 μm とすることが好ましい。この理由は、平均粒径が0.1 μm 未満になると、粒子の凝集が起こり易く、電解質との混合が不十分となって内部抵抗が大きくなる場合があるためであり、500 μm を超えると、活物質粒子内部からの電荷の移動速度が小さいために容量が取り出しにくくなる場合があるためである。また、この理由により、活物質粒子の平均粒径を0.1～50 μm とすることがより好ましく、0.5～10 μm とすることがさらに好ましい。

【0061】(iv) 組成割合

本発明では、活物質粒子の組成割合は特に制限されるものではないが、活物質粒子全体の重量を100重量%としたときに、ラジカル化合物を生成する有機化合物の含有率を10～99重量%とすることが好ましい。この理

由は、ラジカル化合物を生成する有機化合物の含有率が10重量%未満になると、容量が小さくなってしまい、大容量の電池という本発明の特徴が失われる場合があるためであり、99重量%を超えると、内部抵抗が大きくなってインピーダンスが大きくなる場合があるためである。また、この理由によりラジカル化合物を生成する有機化合物の含有率を50～99重量%とすることがより好ましく、80～97重量%とすることがさらに好ましい。

10 【0062】(3) 電極構成材料

本発明では、電極反応をより円滑に行うために、従来の電池に用いられている導電補助材や樹脂バインダーを用いることができる。このような導電補助材としてはアセチレンブラック等の炭素質微粒子、ファイバー等が挙げられる。また、樹脂バインダーとしてはポリフッ化ビニリデン、ビニリデンフロライドーヘキサフルオロプロピレン共重合体、スチレンーブタジエン共重合体エラストマー、ポリプロピレン、ポリイミド、各種ウレタン等が挙げられる。

20 【0063】本発明では、従来の電池と同様に、電極活物質から発生する電荷を集めるために集電体を用いることができる。これらの材料として、ニッケル、アルミニウム、銅、金、銀、およびステンレス等の金属箔、金属平板、メッシュ状電極、及び炭素電極等を用いることができる。また、このような集電体に触媒効果を持たせたりすることもできる。

【0064】(4) セパレーターおよび封止材

本発明におけるセパレーター5は、正極層と負極層が接触しないようにするものであり、多孔質フィルム、不織布などの材料を用いることができる。さらにこのようなセパレーターは、電解質を含ませて構成することも好ましい。ただし、上記の電解質として、イオン伝導性高分子を用いる場合には、セパレーターそのものを省略することもできる。また、本発明における封止材6についても、特に制限されるものではなく、電池の外装に用いられる従来公知の材料が用いられる。

【0065】(5) 電解質

本発明において、電解質は、負極層1と正極層2の両極間の荷電担体輸送を行うものであり、一般には室温で $10^{-5} \sim 10^{-1} \text{ S/cm}$ のイオン伝導性を有している。本発明では、電解質として、例えば、電解質塩を溶剤に溶解した電解液を利用することができる。このような電解質塩としては、例えば、 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}$ 、 $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3\text{C}$ 等の従来公知の材料を用いることができる。また、電解質塩の溶剤としては、例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、 γ -ブチロラクトン、テトラヒドロフラン、ジ

オキソラン、スルホラン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン等の有機溶媒を用いることができる。なお、本発明では、これらの溶剤を一種単独または二種以上の混合溶剤として用いることもできる。

【0066】さらに、本発明では、電解質として固体電解質を用いることもできる。このような固体電解質に用いられる高分子化合物としては、ポリフッ化ビニリデン、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデン-エチレン共重合体、フッ化ビニリデン-モノフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン-トリフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン-テトラフルオロエチレン三元共重合体等のフッ化ビニリデン系重合体や、アクリロニトリル-メチルメタクリレート共重合体、アクリロニトリル-メチルアクリレート共重合体、アクリロニトリル-エチルメタクリレート共重合体、アクリロニトリル-エチルアクリレート共重合体、アクリロニトリル-メタクリル酸共重合体、アクリロニトリル-アクリル酸共重合体、アクリロニトリル-ビニルアセテート共重合体等のアクリルニトリル系重合体、さらにポリエチレンオキシド、エチレンオキシド-プロピレンオキシド共重合体、これらのアクリレート体やメタクリレート体の重合体などが挙げられる。なお、固体電解質は、これらの高分子化合物に電解液を含ませてゲル状にしたものを用いても、高分子化合物のみでそのまま用いてもよい。

【0067】(6) 形状

また、電池の形状についても、特に限定されず、円筒型電池、コイン型電池、角型電池、フィルム型電池、ボタン型電池等の形状に適用することができる。

【0068】

【実施例】以下、本発明について、より具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

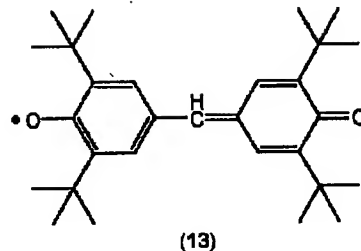
【0069】(実施例1)

(1) 電池の作製

ガス精製装置を備えたドライボックス中で、アルゴンガス雰囲気下、ガラス製容器に下記式(13)で表されるガルビノキシルラジカル 100mg を入れ、テトラヒドロフラン(以下、THFと略記する。) 200mg を加えて溶解した。この溶液に平均粒径 2 μ m のグラファイト粒子 10mg を投入し、全体をろ紙上に展開して THF を蒸発させた。その後、ろ紙上の固形物をかき取ったところ、ガルビノキシルラジカルで被覆された平均粒径 2.1 μ m のグラファイト粒子が得られた。この粒子の ESR スペクトルを測定したところ、そのスピン濃度は 10²⁰ スピン/g 以上であった。

【0070】

【化6】



【0071】続いて、得られた粒子 110mg を、リード線を備えたアルミニウム箔(面積: 1.5cm×1.5cm、厚さ: 100 μ m)の表面に置き、ワイヤーバーで全体が均一な厚さとなるように展開し、テフロン(登録商標)板を被せて 20MPa の圧力で加圧したところ、アルミニウム箔上にガルビノキシルラジカルで被覆されたグラファイト粒子からなる電極層が形成された。

【0072】次に、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体 600mg と、1mol/l の LiPF₆ を電解質塩として含んだジメチルカーボネート溶液からなる電解液 1,400mg とを混合し、これに THF 11.3g をさらに加えて室温で攪拌した。フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体が溶解した後、段差をつけたガラス板上にこの溶液を塗布し、室温で一時間放置して THF を自然乾燥させ、厚さ 1mm のゲル電解質のキャストフィルム(以下、ゲル電解質膜と称する。)を得た。

【0073】次に、ガルビノキシルラジカルで被覆されたグラファイト粒子からなる電極層を形成したアルミニウム箔上に、20mm×20mm に切り出したゲル電解質膜を積層し、さらに、リード線を備えたリチウム張り合わせ銅箔(リチウム箔の膜厚 30 μ m、銅箔の膜厚 20 μ m)を重ね合わせた後、全体を厚さ 5mm のポリテトラフルオロエチレン製シートで挟み、圧力を加えて電池を作製した。

【0074】(2) 電池の評価

以上のように作製した電池を試料として、ガルビノキシルラジカルで被覆されたグラファイト粒子からなる電極を正極、リチウム張り合わせ銅箔を負極として、0.1mA の定電流で放電を行った。その結果、2.3V 付近に電圧平坦部が認められ、電池として動作していることが確認された。さらに、この電池を繰り返し充放電したところ、100 サイクル後の容量は、初期容量の 80% 以上であり、この電池が、充放電可能な二次電池として動作することが確認された。

【0075】(比較例1)

(1) 電池の作製

実施例 1 と同様の条件でガルビノキシルラジカルを THF に溶解し、そのままグラファイト粒子に被覆することなく、実施例 1 で用いたアルミニウム箔に展開し、TH

Fを蒸発させて乾燥したところ、アルミニウム箔上にガルビノキシルラジカルからなる電極層が形成された。次に、ガルビノキシルラジカルからなる電極層を形成したアルミニウム箔上に、実施例1と同様にゲル電解質膜を積層し、リチウム張り合わせ銅箔を重ね合わせた後、圧力を加えて電池を作製した。

【0076】(2) 電池の評価

以上のように作製した電池を試料として、ガルビノキシルラジカルからなる電極を正極、リチウム張り合わせ銅箔を負極として、0.1mAの定電流で放電を行った。その結果、2.3V付近に電圧平坦部がわずかに認められ、電池として動作することが確認されたが、放電後、直ちに電圧が低下し、容量が実施例1の10%以下になった。さらに、この電池を繰り返し充放電したところ、10サイクル後の容量が、初期容量の50%以下となり、二次電池としては、サイクル寿命に劣ることが確認された。

【0077】(比較例2)

(1) 電池の作製

実施例1のガラス製容器に電解質塩として1mol/lのLiPF₆を含む1.5gのTHFを入れ、100mgのガルビノキシルラジカルを溶解した。この溶液に実施例1で用いたグラファイト粒子10mgとフッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体1mgとを加え、黒色のスラリーを得た。このスラリーをリード線を備えたアルミニウム箔(面積:1.5cm×1.5cm、厚さ:100μm)に上に展開し、ワイヤーバーで全体を均一な厚さにした後、これを室温で乾燥させたところ、アルミニウム箔上にガルビノキシルラジカルを含む電極層が形成された。この電極層は、ガルビノキシルラジカルを均一に溶解したフッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体からなる媒体中にグラファイト粒子が分散したものと推定された。

【0078】次に、ガルビノキシルラジカルを含む電極層を形成したアルミニウム箔に、実施例1と同様にゲル電解質を積層し、リチウム張り合わせ銅箔を重ね合わせた後、圧力を加えて電池を作製した。

【0079】(2) 電池の評価

以上のように作製した電池を試料として、ガルビノキシルラジカルを含む電極層を正極、リチウム張り合わせ銅箔を負極として、0.1mAの定電流で放電を行った。その結果、2.3V付近に電圧平坦部が認められ、電池として動作することが確認されたが、その後、電圧が徐々に低下し、容量は実施例1の70%以下になった。さらに、この電池を繰り返し充放電したところ、50サイクル後の容量が、初期容量の50%以下となり、二次電池としては、サイクル寿命に劣ることが確認された。

【0080】(比較例3)

(1) 電池の作製

実施例1のガラス製容器に電解質塩として1mol/l

のLiPF₆を含む1.5gのTHFを入れ、これに実施例1で用いたグラファイト粒子10mgとフッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体6mgとを加えて、ガルビノキシルラジカルを含まない黒色のスラリーを得た。このスラリーを比較例2と同様の方法でアルミニウム箔上に展開し、乾燥させて電極層を形成した。次に、このアルミニウム箔上の電極層に、実施例1と同様にゲル電解質を積層し、リチウム張り合わせ銅箔を重ね合わせた後、圧力を加えて電池を作製した。

【0081】(2) 電池の評価

以上のように作製した電池を試料として、アルミニウム箔上の電極層を正極、リチウム張り合わせ銅箔を負極として、0.1mAの定電流で放電を行った。その結果、電圧平坦部は認められず、電池として動作しないことが確認された。

【0082】(実施例2)

(1) 電池の作製

実施例1のグラファイト粉末に代えて平均粒径2μmのポリアニリン粉末を使う以外は実施例1と同様の方法で、ガルビノキシルラジカルで被覆した平均粒径2.2μmのポリアニリン粒子を得た。このポリアニリン粒子のESRスペクトルを測定したところ、そのスピン濃度は10²⁰スピン/g以上であった。

【0083】この粒子を、実施例1と同様の方法でアルミニウム箔上に展開し、圧力をかけて、ガルビノキシルラジカルで被覆されたポリアニリン粒子からなる電極層を形成した。次に、ガルビノキシルラジカルで被覆されたポリアニリン粒子からなる電極層を形成したアルミニウム箔上に、実施例1と同様にゲル電解質を積層し、リチウム張り合わせ銅箔を重ね合わせた後、圧力を加えて電池を作製した。

【0084】(2) 電池の評価

以上のように作製した電池を試料として、ガルビノキシルラジカルで被覆されたポリアニリン粒子からなる電極を正極、リチウム張り合わせ銅箔を負極として、0.1mAの定電流で放電を行った。その結果、2.3V付近に電圧平坦部が認められ、電池として動作していることが確認された。さらに、この電池を繰り返し充放電したところ、100サイクル後の容量は、初期容量の80%以上であり、この電池が充放電可能な二次電池として動作することが確認された。

【0085】(実施例3)

(1) 電池の作製

実施例1のガラス製容器に電解質塩として1mol/lのLiPF₆を含む1.5gのTHFを入れ、100mgのガルビノキシルラジカルを溶解した。この溶液に実施例1で用いたフッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体600mgを加えてスラリーとした。このスラリーを0.1重量%の非イオン系界面活性剤(花王(株)製、エマルゲン109P(商品名))を含む大量の

水中に投入し、強く攪拌してガルビノキシルラジカルとフッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体からなる粒子の分散液を作製した。

【0086】次に、この分散液に実施平均粒径 $0.1\mu\text{m}$ のグラファイト粒子を投入して12時間静置したところ、ガルビノキシルラジカルとフッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体からなる粒子、及びグラファイト粒子が沈殿した。次いで、上澄みを取り除き、残ったスラリーをろ紙上に展開してTHFを蒸発させた。その後、ろ紙表面から固形物をかき取ったところ、表面がグラファイト微粒子で被覆された平均粒径 $5\mu\text{m}$ の粒子が得られた。この粒子はガルビノキシルラジカルを含んでおり、ESRスペクトルを測定したところ、そのスピン濃度は 10^{20} スピン/g以上であった。この粒子を、実施例1と同様の方法でアルミニウム箔上に展開し、圧力をかけてグラファイト粒子で被覆されたガルビノキシルラジカルからなる電極層を形成した。

【0087】次に、グラファイト粒子で被覆されたガルビノキシルラジカルからなる電極層を形成したアルミニウム箔に、実施例1と同様にゲル電解質を積層し、リチウム張り合わせ銅箔を重ね合わせた後、圧力を加えて電池を作製した。

【0088】(2) 電池の評価

以上のように作製した電池を試料として、グラファイト粒子で被覆されたガルビノキシルラジカルからなる電極を正極、リチウム張り合わせ銅箔を負極として、 0.1mA の定電流で放電を行った。その結果、 2.3V 付近に電圧平坦部が認められ、電池として動作していることが確認された。さらに、この電池を繰り返し充放電したところ、100サイクル後の容量は、初期容量の90%以上であり、この電池が充放電可能な二次電池として動作することが確認された。

【0089】(実施例4)

(1) 電池の作製

実施例1のガルビノキシルラジカルに代えて2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジロキシラジカルを使う以外は実施例1と同様の方法で、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジロキシラジカルで被覆した平均粒径 $2.1\mu\text{m}$ のグラファイト粒子を得た。この2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジロキシラジカルを含む粒子のESRスペクトルを測定したところ、そのスピン濃度は 10^{20} スピン/g以上であった。この粒子を、実施例1と同様の方法でアルミニウム箔上に展開し、圧力をかけて2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジロキシラジカルで被覆されたグラファイト粒子からなる電極層を形成した。

【0090】次に、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジロキシラジカルで被覆されたグラファイト粒子からなる電極層を形成したアルミニウム箔上に、実施例1と同様にゲル電解質を積層し、リチウム張り合わせ銅箔を

重ね合わせた後、圧力を加えて電池を作製した。

【0091】(2) 電池の評価

以上のように作製した電池を試料として、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジロキシラジカルで被覆されたグラファイト粒子からなる電極を正極、リチウム張り合わせ銅箔を負極として、 0.1mA の定電流で放電を行った。その結果、 3.5V 付近に電圧平坦部が認められ、電池として動作していることが確認された。さらに、この電池を繰り返し充放電したところ、100サイクル後の容量は、初期容量の80%以上であり、この電池が充放電可能な二次電池として動作することが確認された。

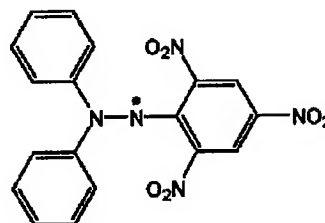
【0092】(実施例5)

(1) 電池の作製

実施例1のガルビノキシルラジカルに代えて下記式(14)で表されるジフェニルピクリルヒドラジラジカルを使う以外は実施例1と同様の方法で、ジフェニルピクリルヒドラジラジカルで被覆した平均粒径 $2.1\mu\text{m}$ のグラファイト粒子を得た。このジフェニルピクリルヒドラジラジカルを含む粒子のESRスペクトルを測定したところ、そのスピン濃度は 10^{20} スピン/g以上であった。

【0093】

【化7】



(14)

【0094】この粒子を、実施例1と同様の方法でアルミニウム箔上に展開し、圧力をかけて、ジフェニルピクリルヒドラジラジカルで被覆されたグラファイト粒子からなる電極層を形成した。次に、ジフェニルピクリルヒドラジラジカルで被覆されたグラファイト粒子からなる電極層を形成したアルミニウム箔上に、実施例1と同様にゲル電解質を積層し、リチウム張り合わせ銅箔を重ね合わせた後、圧力を加えて電池を作製した。

【0095】(2) 電池の評価

以上のように作製した電池を試料として、ジフェニルピクリルヒドラジラジカルで被覆されたグラファイト粒子からなる電極層を正極、リチウム張り合わせ銅箔を負極として、 0.1mA の定電流で放電を行った。その結果、 2.6V 付近に電圧平坦部が認められ、電池として動作していることが確認された。さらに、この電池を繰り返し充放電したところ、100サイクル後の容量は、初期容量の80%以上であり、この電池が充放電可能な

二次電池として動作することが確認された。

【0096】

【発明の効果】本発明によれば、少なくとも正極、負極、及び電解質を構成要素とし、電気化学的酸化反応及び還元反応の少なくとも一方の過程でラジカル化合物を生成する有機化合物を活性物質として含む粒子を有する電池において、この粒子を少なくとも2以上の組成の領域からなる複合物とすることにより、充放電時のエネルギー密度が高く、大容量で安定性に優れた電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の電池の一実施形態を示す正面断面図である。

【図2】本発明の電池の一実施形態を示す中央縦断面図*

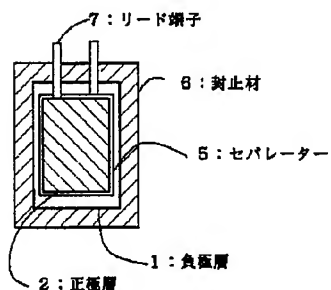
*である。

【図3】本発明の複合物の構成の一例を示す模式図である。

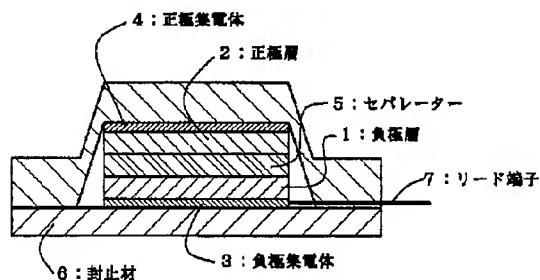
【符号の説明】

- 1 負極層
- 2 負極集電体
- 3 正極層
- 4 正極集電体
- 5 セパレーター
- 10 6 封止材
- 7 リード端子
- 8 ラジカル化合物
- 9 導電性物質

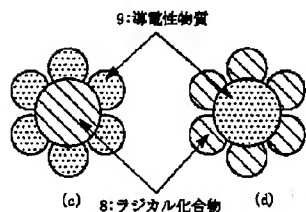
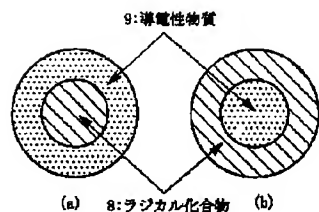
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 森岡 由紀子
東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株
式会社内
(72)発明者 中原 謙太郎
東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株
式会社内

Fターム(参考) 5H029 AJ03 AK03 AK15 AK16 AK18
AL06 AL07 AL08 AL12 AL15
AL18 AM02 AM03 AM05 AM07
AM16 CJ06 CJ22 DJ08 DJ16
EJ12 HJ00
5H050 AA08 BA16 BA17 BA18 CA02
CA08 CA09 CA11 CA19 CA20
CA22 CA25 CA26 CA29 CB07
CB08 CB09 CB19 CB29 DA02
DA03 DA10 DA11 EA09 EA10
EA22 EA23 EA24 EA28 FA18
GA22 HA00 HA05

Partial translation of JP A 2002-298850 entitled "Battery"

[0056]

In the present invention, the composition of the region(s) other than the region of the organic compound which produces a radical compound is not particularly limited; however, in terms of the effects of the invention, it is preferable to use materials such as an electron conductive substance, and an anti-dissolution agent, a stabilizer, and an immobilization carrier for the organic compound which produces a radical compound. Among them, examples of electron conductive substances include graphite, amorphous carbon, metals, conductive polymers such as polyaniline and polypyrrole, and conductive organic complexes such as a tetracyanoquinodimethane-tetrathiafulvalene complex. Also, examples of anti-dissolution agents and stabilizers for the organic compound which produces a radical compound include polymer compounds such as polyethylene, polyvinyl alcohol, polytetrafluoroethylene, and polyurethane. Also, examples of immobilization carriers for the organic compound which produces a radical compound include the above-mentioned polymer compounds and zeolite.